

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-250566

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)12月11日

H 01 M 10/12
10/142117-5H
Z-2117-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 無保守形鉛蓄電池

⑯ 特 願 昭59-107242

⑰ 出 願 昭59(1984)5月25日

⑱ 発 明 者 坪 田 正 温 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 日本電池株式会社内

⑲ 出 願 人 日本電池株式会社 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地

⑳ 代 理 人 弁理士 鈴木 彬

明 細 書

1. 発明の名称

無保守形鉛蓄電池

2. 特許請求の範囲

正、負極板の両方に、或いは正極板のみに鉛-アンチモン系合金格子を用いた鉛蓄電池において、正・負極板間に存在する隔離体にイオウまたはイオウの化合物を付着保持させることを特徴とする無保守形鉛蓄電池。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は鉛蓄電池の無保守形に関するもので、特に鉛-アンチモン系合金格子を用いた無保守形鉛蓄電池に係るものである。

従来の技術

鉛蓄電池は充電されると水が電気分解されて電解液が濃縮し減少するため、使用中に定期的に補充しなければならない。このための保守作業は煩雑で高価であるため、従来から種々な方法により、水を自動補充する方法が試みられてきた。

のうちの代表的な方法に鉛蓄電池の極板格子を構成する鉛合金のアンチモンを減少する方法がある。格子中のアンチモンは、負極板の水素過電圧を著しく減少させるため、水素ガス発生電位が低下し、フロート充電のような定電圧充電時にはかなりのガス発生が起る。さらに格子中のアンチモンは自己放電を促進して次第に鉛蓄電池の放電容量を減少させる。このようにアンチモンは水素過電圧を低下させる好ましくない金属であるため、最近ではこのアンチモンの添加量を減少させると共に、アンチモンを全く含まない鉛-カルシウム系合金格子が実用されるようになってきた。しかしこの鉛-カルシウム系合金格子は、自己放電を抑めて少なくする反面、深い放電を繰り返すと早期に極端低下を引き起すという致命的な欠陥を持っているので、このような用途には使用することができない。これは鉛-カルシウム系合金の基本的な性質に基づくものであって、現在のところこれを完全に除去できる材料はなく、鉛-カルシウム系合金格子は自動車の始動、応急用とか、設置用

のように深い放電を行わないものにしか使用できなかった。一方、鉛-アンチモン系合金格子は、深い充放電サイクル使用における前記鉛-カルシウム系合金格子のような欠陥はない。

このように格子中のアンチモンは鉛蓄電池の充放電サイクル性能に極めて有益な影響を有しているため、鉛-アンチモン系合金格子を用いた鉛蓄電池において、前述した水素過電圧を低下させるという有害な影響を除去するか、或いは極めて少なくすることができれば、非常に優れた無保守形鉛蓄電池を得ることができる。

【発明の目的・構成】

本発明は上述した如き事情に鑑み、正、負極板の両方、或いは正極板のみに鉛-アンチモン系合金格子を使用した鉛蓄電池にあって、優れた充放電サイクル寿命と鉛-カルシウム系合金格子程度の優れた自己放電性能とを合わせ持った無保守形鉛蓄電池を提供することを目的とするもので、その要旨は正・負極板間に介在させた隔離体にイオウまたはイオウの化合物を付着保持させることに

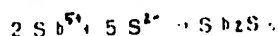
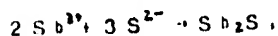
ある。

【実施例】

以下、本発明無保守形鉛蓄電池を図に示す一実施例を用いて説明する。図において、1は電槽、2は二硫化鉛を活性物質に持つ正極板で、格子には鉛-アンチモン系合金が使用されている。3は鉛酸状態鉛を活性物質に持つ負極板で、格子には鉛-アンチモン系合金か、または鉛-カルシウム系合金が使用されている。4は正・負極板間に介在するセパレータ4aとガラスマット4bからなる隔離体で、セパレータ4aは負極板3面に当接されている。またセパレータ4aにはイオウが塗布されている。塗布されているイオウは負極板3で還元されて $S \rightarrow S^{2-}$ イオンとなり、電解液中の Sb イオンと結合する。5は電解液、6は電槽蓋に設けた排気口である。

さて鉛蓄電池の自己放電は主に負極板3のアンチモンに起因するものであることは既に述べたが、これは次のような現象によるものである。正極板2の格子が腐蝕された時、その格子中のアンチモ

ンも酸化されて酸化アンチモンとなる。この酸化アンチモンは希硫酸に溶解しやすく、様々なアンチモンのイオンや化合物となって電解液5中に存在する。アンチモン金属イオンとしては Sb^{3+} および Sb^{5+} という3価と5価のイオンになる。これが負極板3に拡散や泳動によって到達すると、金属 Sb となって負極板3の表面に電析し、これが自己放電つまり水素過電圧を低下させる原因となる。しかし、本発明実施例においては前記電解液5中のアンチモンイオンをセパレータ4aに付着保持させたイオウから発生する S^{2-} イオンと化学的に結合させて、以下のような硫化アンチモンにして除去することができる。



なお、生成した硫化アンチモンは共に希硫酸への溶解度が極めて小さく、一旦生成したこれらの沈着物から再びアンチモンが溶出することはない。

上記のように本発明無保守形鉛蓄電池は、アンチモンイオンと極めて化学親和力のあるイオウの

イオンを電解液中に添加するために、正・負極板間に介在する隔離体にイオウイオンの供給源であるイオウまたはその化合物を付着保持させたものであり、付着方法としてはイオウの微粉末を適当な粘着剤と混ぜて単に塗布してもよいし、また合成樹脂製のセパレータの場合においては、プラスチック原料とイオウ粉末とを混合して成形するようにしてもよい。さらにはイオウは二硫化炭素によく溶けることを利用して、これにイオウを溶解させた溶液をセパレータやガラスマットに含浸付着させてもよい。

【発明の効果】

以上述べたように本発明による無保守形鉛蓄電池は、鉛-アンチモン系合金格子を正極板に使用しているため、深い充放電サイクル性能が良く、鉛-カルシウム系合金格子を用いた従来形の無保守形鉛蓄電池の重大な欠点を除去するものであり、しかも自己放電特性は鉛-カルシウム系合金格子と同様であるという優れた特徴を持つものである。

4. 図面の簡単な説明

図は本発明無保護形鉛蓄電池の構成要素の一例
施例を示す説明図である。

2…正極板、3…負極板、4…隔離体、4a…
セパレータ、4b…ガラスマット

代理人 弁護士 鈴木

